

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日  
2002年9月19日 (19.09.2002)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 02/072516 A1

- (51)国際特許分類: C07C 37/20, 39/16 (72)発明者; よび  
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 猿渡 鉄也  
(SARUWATARI,Tetsuya) [JP/JP]; 〒745-0843 山口県  
徳山市新宮町1番1号 Yamaguchi (JP). 河野 直弥  
(KAWANO,Naoya) [JP/JP]; 〒745-0843 山口県徳山市  
新宮町1番1号 Yamaguchi (JP).
- (21)国際出願番号: PCT/JP02/01924
- (22)国際出願日: 2002年3月1日 (01.03.2002)
- (25)国際出願の言語: 日本語
- (26)国際公開の言語: 日本語
- (30)優先権データ:  
特願2001-64671 2001年3月8日 (08.03.2001) JP
- (71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 出光石油  
化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO.,  
LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横網一丁目  
6番1号 Tokyo (JP).
- (74)代理人: 大谷 保, 外(OHTANI,Tamotsu et al.); 〒  
105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目8番27号 巴  
町アネックス2号館4階 Tokyo (JP).
- (81)指定国(国内): BR, CN, ID, IN, KR, SG, US, ZA.
- (84)指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[続葉有]

(54)Title: METHOD FOR PRODUCING BISPHENOL A

(54)発明の名称: ビスフェノールAの製造方法

(57)Abstract: A method for producing bisphenol A through condensing phenol and acetone using a sulfonic acid based ion exchange resin as a catalyst and a mercaptan as an auxiliary catalyst, characterized in that use is made of a sulfonic acid based ion exchange having a washability such that, when it is washed with ion-exchanged water in a volume 5 to 20 times its volume swollen with water and then is agitated in a phenol in a volume 1 to 3 times its volume swollen with water at a temperature of 50 to 80°C for 2 to 5 hr, the phenol after solid-liquid separation has a sulfur content of 1 ppm by weight or less. The method can be used for producing bisphenol A advantageously from an economical view point, since the above washing method is easy and simple to operate and a sulfonic acid based ion exchange resin which does not need a long time can be easily selected using the above washing method.

(57)要約:

スルホン酸型イオン交換樹脂を触媒とし、かつメルカプタン類を助触媒と  
して、フェノールとアセトンを縮合させてビスフェノールAを製造するに當た  
り、上記スルホン酸型イオン交換樹脂として、スルホン酸型イオン交換樹脂を、  
その水膨潤容積の5～20倍容量のイオン交換水で洗浄したのち、該水膨潤容  
積の1～3倍容量のフェノール中にて50～80°Cの温度で2～5時間攪拌洗  
浄し、固液分離後の洗浄フェノール中の硫黄濃度が1重量ppm以下であるも  
のを用いることを特徴とするビスフェノールAの製造方法を開示する。この  
方法によれば、特定の簡易洗浄法により、洗浄に要する時間の短いスルホン酸  
型イオン交換樹脂を選別して使用することにより、ビスフェノールAを経済的  
に有利に製造することができる。

WO 02/072516 A1

WO 02/072516 A1



添付公開書類:  
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## ビスフェノールAの製造方法

技術分野

本発明はビスフェノールAの製造方法に関し、さらに詳しくは、スルホン酸型イオン交換樹脂触媒を用いて、フェノールとアセトンからビスフェノールA [2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン]を製造するに際し、該触媒として、特定の簡易洗浄法により、洗浄に要する時間の短いものを選別して使用するビスフェノールAの製造方法に関するものである。

背景技術

ビスフェノールAはポリカーボネート樹脂やポリアリレート樹脂などのエンジニアリングプラスチック、あるいはエポキシ樹脂などの原料として重要な化合物であることが知られており、近年その需要はますます増大する傾向にある。

このビスフェノールAは、酸性触媒及び場合により用いられる硫黄化合物などの助触媒の存在下に、過剰のフェノールとアセトンとを縮合させることにより製造される。

この反応における酸触媒としては、従来、硫酸や塩化水素などの無機鉱酸が用いられていたが、近年、陽イオン交換樹脂が注目され（英國特許第842209号明細書、同第849565号明細書、同第883391号明細書）、工業的に用いられるようになった。

一方、助触媒として用いられる硫黄化合物としては、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、チオグリコール酸などの置換基を有する若しくは有しないアルキルメルカプタン類が有効であることが知られている（米国特許第2359242号明細書、同第2775620号明細書）。このメルカプタン類は、反応速度を上げるとともに、選択率を向上させる作用を有している。例えば、ビスフェノールAの製造において、反応副生物として、主に2-(2-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(o, p' 一体)が生成し、そ

の他トリスフェノール、ポリフェノールなどが生成する。特に、ポリカーボネート樹脂やポリアリレート樹脂などの原料として用いる場合、これらの副生物の含有量が少なく、着色のない高純度のビスフェノールAが要求される。このため、反応速度を上げるとともに、上記副生物の生成を抑え、選択率を高めるために、助触媒としてメルカプタン類が用いられる。

フェノールとアセトンを縮合させてビスフェノールAを工業的に製造する場合、一般に、前記陽イオン交換樹脂を充填した反応塔に、原料のフェノールとアセトン及び助触媒のメルカプタン類を連続的に供給する固定床連続反応方式が採用される。

この固定床連続反応方式においては、通常該陽イオン交換樹脂を充填した反応基を2基以上直列に連結した固定床多段式反応装置が用いられる。また、陽イオン交換樹脂としては、触媒活性などの点から、強酸性のスルホン酸型イオン交換樹脂が多用されている。

しかしながら、このスルホン酸型イオン交換樹脂を触媒とした場合、反応開始後に該イオン交換樹脂からスルホン酸の脱離が起こり、反応液中に溶出したスルホン酸が、後の工程で高温に曝された際に、ビスフェノールAの分解を引き起こし、着色した副生物を生成することが知られている。この着色不純物は、製品ビスフェノールAの色相を悪化させるなど、好ましくない事態を招来するため、特に光ディスクや光ファイバーなどの光学部材の素材として用いられるポリカーボネート樹脂向けのビスフェノールAにおいては、これらの着色不純物を可及的に低減し、着色のない色相の良好なものが求められている。

したがって、該スルホン酸型イオン交換樹脂の前処理として、これまで様々な洗浄方法が試みられている。例えば洗液の比伝導率が、25°Cで約 $50\ \mu\Omega^{-1}/\text{cm}$ 未満になるまで触媒を脱イオン水で洗浄し、次いで洗浄したイオン交換樹脂を脱水処理する方法（特開平9-173858号公報）、酸性陽イオン交換樹脂を水、次いでフェノールで洗浄する方法（特開平9-176069号公報）、スルホン酸型イオン交換樹脂を反応器に充填後、該スルホン酸型イオン交換樹脂の水洗を、洗浄廃水のpHが6以上になるまで行い、次いでフェノール洗浄を、洗浄フェノール中の脱離スルホン酸濃度が2重量ppm以下になるまで行う方法

(特開2000-143565号公報)などが開示されている。

このように、酸型陽イオン交換樹脂の場合、水洗浄及びフェノール洗浄が有効であることは公知であり、この洗浄を充分に行うことにより、触媒充填又は交換後の製品の色相を良好に維持し得ることも公知である。しかしながら、現状では、触媒を反応器に充填したのち、水洗浄及びフェノール洗浄に非常に時間がかかり、経済性が著しく損なわれるという事態が発生している。例えば湿潤状態で長期間空气中で保存されていたスルホン酸型イオン交換樹脂では、その表面及び細孔内部に、ポリスチレンスルホン酸からなる着色した溶出物が発生し、洗浄に長時間を要する。

したがって、スルホン酸型イオン交換樹脂を流通式反応器に充填する前に、簡易的に該樹脂の洗浄性能、すなわち水洗浄及びフェノール洗浄にどの程度の時間を要するかを見極めることが必要とされている。

#### 発明の開示

本発明は、このような状況下で、スルホン酸型イオン交換樹脂触媒を用い、フェノールとアセトンからビスフェノールAを製造するに際し、該触媒として、簡易洗浄法により、洗浄に要する時間の短いスルホン酸型イオン交換樹脂を選別して使用するビスフェノールAの製造方法を提供することを目的とするものである。

本発明の他の目的は、明細書の以下の記載により明らかにされる。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、スルホン酸型イオン交換樹脂を、イオン交換水とフェノールを用いる特定の簡易洗浄法により、洗浄処理を行い、最終的に得られる洗浄フェノール中の硫黄分濃度が1重量ppm以下であるスルホン酸型イオン交換樹脂を、触媒として用いることにより、その目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、スルホン酸型イオン交換樹脂を触媒とし、かつメルカプタン類を助触媒として、フェノールとアセトンを縮合させてビスフェノールAを製造するに当たり、上記スルホン酸型イオン交換樹脂として、スルホン酸型イオ

ン交換樹脂を、その水膨潤容積の5～20倍容量のイオン交換水で洗浄したのち、該水膨潤容積の1～3倍容量のフェノール中にて50～80℃の温度で2～5時間攪拌洗浄し、固液分離後の洗浄フェノール中の硫黄濃度が1重量ppm以下であるものを用いることを特徴とするビスフェノールAの製造方法を提供するものである。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の方法は、スルホン酸型イオン交換樹脂を触媒とし、かつメルカプタン類を助触媒として、フェノールとアセトンを縮合させてビスフェノールAを製造する方法であつて、該スルホン酸型イオン交換樹脂については、スルホン酸基を有する強酸性陽イオン交換樹脂であればよく特に制限されず、例えばスルホン化スチレンジビニルベンゼンコポリマー、スルホン化架橋スチレンポリマー、フェノールホルムアルデヒドースルホン酸樹脂、ベンゼンホルムアルデヒドースルホン酸樹脂などが挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明におけるフェノールとアセトンとの縮合においては、一般に前記のスルホン酸型イオン交換樹脂を充填した反応塔に、フェノールとアセトンとメルカプタン類を連続的に供給して反応させる固定床連続反応方式が用いられる。この際、反応塔は1基でもよく、また2基以上を直列又は並列に配置してもよいが、工業的には、スルホン酸型イオン交換樹脂を充填した反応塔を2基以上直列に連結し、固定床多段連続反応方式を採用するのが、特に有利である。

前記スルホン酸型イオン交換樹脂を触媒とした場合、「背景技術」において説明したように、反応開始後に該イオン交換樹脂からスルホン酸の脱離が起こり、反応液中に溶出したスルホン酸が、後の工程で高温に曝された際に、ビスフェノールAの分解を引き起こし、着色した副生物を生成することから、一般に該スルホン酸型イオン交換樹脂を反応器に充填後、このスルホン酸型イオン交換樹脂の水洗を行い、次いでフェノール洗浄する処置がとられる。このような反応器に充填したスルホン酸型イオン交換樹脂を水洗浄、次いでフェノール洗浄を行う際に、該イオン交換樹脂によっては、上記洗浄処理に長時間を要し、経済的に不利

となる場合がある。

本発明の方法においては、このような事態に対処するために、以下に示す簡易洗浄法によって、前記の水、次いでフェノールによる洗浄処理時間が短いスルホン酸型イオン交換樹脂を選別して使用する。

本発明におけるこの簡易洗浄法においては、スルホン酸型イオン交換樹脂をその水膨潤容積の5～20倍容量のイオン交換水で洗浄したのち、該水膨潤容積の1～3倍容量のフェノール中にて50～80℃の温度で2～5時間攪拌洗浄し、固液分離後の洗浄フェノール中の硫黄濃度が1重量ppm以下であるスルホン酸型イオン交換樹脂を選別する。

具体的には、まず容器にスルホン酸型イオン交換樹脂を入れ、次いで当該イオン交換樹脂の水膨潤容積の2倍容量程度のイオン交換水を加えたのち、攪拌後、静置し、当該イオン交換樹脂の界面まで上澄み液を抜く。この操作を使用するイオン交換水の全量が、当該スルホン酸型イオン交換樹脂の水膨潤容積の5～20倍容量になるまで、複数回繰り返す。このイオン交換水による洗浄処理は、常温、すなわち10～30℃程度の温度で行う。この際、イオン交換水の全使用量が5倍容量未満では水による洗浄効果が不充分となり、後の処理で水で溶出し得るものもフェノールにより溶出し、純粋なフェノールによる溶出物の測定ができないくなる。また、20倍容量より多いと比較する樹脂の間でフェノール洗浄時の溶出物量の差が表れにくくなる。

このようにして、イオン交換水による洗浄処理終了後、グラスフィルターなどを用いて減圧ろ過したのち、水洗浄スルホン酸型イオン交換樹脂を再び容器に戻す。次いで、当該スルホン酸型イオン交換樹脂の水膨潤容積の1～3倍容量のフェノールを加え、50～80℃の温度で2～5時間攪拌洗浄する。次いで静置後、上澄みフェノール中の硫黄濃度を測定し、この値が1重量ppm以下であるスルホン酸型イオン交換樹脂を触媒として使用する。

この際、フェノールの使用量が1倍容量よりも少ないと、フェノールによる樹脂の洗浄が充分に行われにくい上、上澄みの採取に際し、樹脂の微粒子が取り込まれる場合がある。また3倍容量より多いと、比較する樹脂の間で、フェノール洗浄時の溶出物量の差が表れにくくなる。

次に、本発明の方法において、前記のスルホン酸型イオン交換樹脂を触媒とし、かつメルカプタン類を助触媒として、フェノールとアセトンを縮合させて、ビスフェノールAを製造する方法について説明する。

本発明において用いられるメルカプタン類は、分子内にSH基を遊離の形で有する化合物であって、このようなものとしては、アルキルメルカプタンや、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基などの置換基一種以上を有するアルキルメルカプタン類、例えばメルカプトカルボン酸、アミノアルカンチオール、メルカプトアルコールなどを用いることができる。このようなメルカプタン類の例としては、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタンなどのアルキルメルカプタン、チオグリコール酸、 $\beta$ -メルカプトプロピオン酸などのチオカルボン酸、2-アミノエタンチオール、2, 2-ジメチルチアゾリジンなどのアミノアルカンチオール、メルカプトエタノールなどのメルカプトアルコールなどが挙げられるが、これらの中で、アルキルメルカプタンが助触媒としての効果の点で、特に好ましい。また、これらのメルカプタン類は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらのメルカプタン類は、前記スルホン酸型イオン交換樹脂上に固定化させ、助触媒として機能させることもできる。

前記メルカプタン類の使用量は、一般に原料のアセトンに対して、0.1~20モル%、好ましくは、1~10モル%の範囲で選定される。

また、フェノールとアセトンとの使用割合については特に制限はないが、生成するビスフェノールAの精製の容易さや経済性などの点から、未反応のアセトンの量は出来るだけ少ないことが望ましく、したがって、フェノールを化学量論的量よりも過剰に用いるのが有利である。通常、アセトン1モル当たり、3~30モル、好ましくは5~15モルのフェノールが用いられる。また、このビスフェノールAの製造においては、反応溶媒は、反応液の粘度が高すぎたり、凝固して運転が困難になるような低温で反応させる以外は、一般に必要ではない。

本発明においては、前述の簡易洗浄法により選別された、触媒洗浄に要する時間が短いスルホン酸型イオン交換樹脂を充填した反応塔に、フェノールとアセトンと前記メルカプタン類を連続的に供給して反応させる固定床連続反応方式が用

いられる。 本発明においては、反応に先立ち、反応塔に充填されたスルホン酸型イオン交換樹脂の洗浄処理を行う。この洗浄では、まずスルホン酸型イオン交換樹脂が充填された反応塔に水を流して、洗浄廃水のpHが5.5~7程度になるまで水洗浄を行う。次いで、反応塔のイオン交換樹脂温度を50~80°C程度に保持しながらフェノールを流し、該スルホン酸型イオン交換樹脂中の水をフェノールで置換すると共に、フェノール洗浄を、洗浄フェノール中の硫黄濃度が1重量ppm以下になるまで行う。

次に、反応塔にフェノールとアセトンとメルカプタン類を連続的に供給して、固定床連続反応方式により、反応を行う。

この固定床連続反応方式における反応条件について説明する。

まず、アセトン/フェノールモル比は、通常1/30~1/3、好ましくは1/15~1/5の範囲で選ばれる。このモル比が1/30より小さい場合、反応速度が遅くなりすぎるおそれがあり、1/3より大きいと不純物の生成が多くなり、ビスフェノールAの選択率が低下する傾向がある。一方、メルカプタン類がスルホン酸型イオン交換樹脂に固定化されない場合、メルカプタン類/アセトンモル比は、通常0.1/100~20/100、好ましくは1/100~10/100の範囲で選ばれる。このモル比が0.1/100より小さい場合、反応速度やビスフェノールAの選択率の向上効果が十分に發揮されないおそれがあり、20/100より大きいとその量の割りには効果の向上はあまり認められない。

また、反応温度は、通常40~150°C、好ましくは60~110°Cの範囲で選ばれる。該温度が40°C未満では反応速度が遅い上、反応液の粘度が極めて高く、場合により、固化するおそれがあり、150°Cを超えると反応制御が困難となり、かつビスフェノールA(p,p'ー体)の選択率が低下する上、触媒のスルホン酸型イオン交換樹脂が分解又は劣化することがある。さらに、原料混合物のLHSV(液空間速度)は、通常0.2~30hr<sup>-1</sup>、好ましくは0.5~10hr<sup>-1</sup>の範囲で選ばれる。

本発明の方法においては、反応塔から出てきた反応混合物は、公知の方法により後処理が施され、ビスフェノールAが取り出される。次に、この後処理の一例について説明すると、まず晶析に先立って濃縮を行う。濃縮条件については特に

制限はないが、通常温度130～170℃、圧力13～53kPaの条件で濃縮が行われる。温度が130℃未満では高真空が必要となり、170℃を超えると不純物が増加したり、着色の原因となる。また、濃縮残液のビスフェノールAの濃度は25～40重量%の範囲にあるのが有利である。この濃度が25重量%未満ではビスフェノールAの回収率が低く、40重量%を超えると晶析後のスラリーの移送が困難となる。

濃縮残液からのビスフェノールAとフェノールの付加物の晶析は、通常減圧下で水の蒸発潜熱を利用して冷却する真空冷却晶析法によって行われる。この真空冷却晶析法においては、該濃縮残液に、水を3～20重量%程度添加し、通常温度40～70℃、圧力3～13kPaの条件で晶析処理が行われる。上記水の添加量が3重量%未満では除熱能力が十分ではなく、20重量%を超えるとビスフェノールAの溶解ロスが大きくなり、好ましくない。また晶析温度が40℃未満では晶析液の粘度の増大や固化をもたらすおそれがあり、70℃を超えるとビスフェノールAの溶解ロスが大きくなり好ましくない。

次に、このようにして晶析されたビスフェノールAとフェノールの付加物は、公知の方法により分離したのち、通常、フェノールにより洗浄処理が施される。次いで、洗浄処理された付加物をビスフェノールAとフェノールとに分離処理するが、この場合、温度は通常130～200℃、好ましくは150～180℃の範囲で選ばれ、一方圧力は通常3～20kPaの範囲で選ばれる。

この分離処理により得られたビスフェノールAは、その中の残留フェノールをスチームストリッピングなどの方法により、実質上完全に除去することによって、高品質のビスフェノールAが得られる。

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、この例によつてなんら限定されるものではない。

### 実施例1

#### (1) 簡易洗浄テスト

100ミリリットル容のサンプル瓶に、スルホン酸型イオン交換樹脂を水膨潤容積で50ミリリットル充填した後、イオン交換水を、該樹脂を含めた総容積が100ミリリットルになるまで加えた。次いで、攪拌したのち、静置し、樹脂の

界面まで上澄みを抜いた。この操作を10回繰り返したのち、グラスフィルターを用い、アスピレーターで減圧ろ過し、概略水を切った。

このスルホン酸型イオン交換樹脂を、再び100ミリリットル容サンプルびんに戻し、フェノールを樹脂を含めた総容積が100ミリリットルになるまで入れ、70°Cで3時間攪拌した。攪拌終了後、静置し、上澄みフェノールを採取し、硫黄濃度を測定した結果、1重量ppm未満であった。

#### (2) 連続流通テスト

上記(1)で用いたものと同じスルホン酸型イオン交換樹脂70ミリリットルを、内径14mm、長さ450mmのステンレススチール管に充填した。次いで、この反応器にイオン交換水を10ミリリットル/hで25時間連続的に流通させた。25時間後の洗浄廃水のpHを測定したところ、5.5であり、リトマス試験紙では中性を示した。

次に、樹脂層の温度を70°Cに上げ、フェノールを10ミリリットル/hで25時間流し、脱水を行った。25時間後のフェノール中の水濃度は0.3重量%であった。この時点でフェノール中の硫黄濃度とフェノールの色相を測定した結果、硫黄濃度は4重量ppmで、色相はAPHAで30以上であった。

次いで、フェノール洗浄を、上記の脱水条件と同様の条件で行った。このフェノール洗浄を開始してから10時間後に洗浄フェノール中の硫黄濃度が1重量ppmまで低下した。この際、洗浄フェノールの色相はAPHAで15であった。

#### 比較例1

##### (1) 簡易洗浄テスト

実施例1で用いたものと同じスルホン酸型イオン交換樹脂を、空气中で2ヶ月間保存したのち、実施例1(1)と同様な操作を行った。上澄みフェノールを採取して、硫黄濃度を測定した結果、4重量ppmであった。

##### (2) 連続流通テスト

上記(1)で用いたものと同じ空气中で2ヶ月間保持したスルホン酸型イオン交換樹脂を用い、実施例1(2)と同様な操作を行った。

水洗浄25時間後の洗浄廃水のpHを測定したところpHは5.0であり、リトマス試験紙では中性を示した。また、フェノールによる脱水25時間後のフェ

ノール中の水濃度は0.3重量%であった。この時点でフェノール中の硫黄濃度とフェノールの色相を測定した結果、硫黄濃度は8重量ppmで、色相はAPHAで30以上であった。

次いで、フェノール洗浄を、上記の脱水条件と同様の条件で行った。このフェノール洗浄を開始してから40時間後に洗浄フェノール中の硫黄濃度が1重量ppmまで低下した。この際、洗浄フェノールの色相はAPHAで20であった。

実施例1と比較例1から分かるように、簡易洗浄テスト結果と連続流通系での確認結果に相關が見られた。

#### 産業上の利用の可能性

本発明によれば、スルホン酸型イオン交換樹脂触媒を用い、フェノールとアセトンからビスフェノールAを製造するに際し、該触媒として、特定の簡易洗浄法により、洗浄に要する時間の短いスルホン酸型イオン交換樹脂を選別して使用することにより、ビスフェノールAを経済的に有利に製造することができる。

## 請求の範囲

- 1 スルホン酸型イオン交換樹脂を触媒とし、かつメルカプタン類を助触媒として、フェノールとアセトンを縮合させてビスフェノールAを製造するに当たり、上記スルホン酸型イオン交換樹脂として、スルホン酸型イオン交換樹脂を、その水膨潤容積の5～20倍容量のイオン交換水で洗浄したのち、該水膨潤容積の1～3倍容量のフェノール中にて50～80℃の温度で2～5時間攪拌洗浄し、固液分離後の洗浄フェノール中の硫黄濃度が1重量ppm以下であるものを用いることを特徴とするビスフェノールAの製造方法。
- 2 助触媒としてのメルカプタン類が、アルキルメルカプタン類、チオカルボン酸、アミノアルカンチオールおよびメルカプトアルコールからなる群から選ばれたものである請求項1記載のビスフェノールAの製造方法。
- 3 アルキルメルカプタン類が、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、n-ブチルメルカプタンおよびn-オクチルメルカプタンからなる群から選ばれたものであり、アセトンに対して0.1～20モル%の量で使用される請求項2記載のビスフェノールAの製造方法。
- 4 アセトン/フェノールモル比が1/30～1/3で、反応温度が40～150℃の条件下でフェノールとアセトンを反応させる請求項1記載のビスフェノールAの製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01924

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C07C37/20, 39/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07C37/20, 39/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | JP 2000-143565 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.),<br>23 May, 2000 (23.05.00),<br>Claims; Par. No. [0003]<br>(Family: none) | 1-4                   |
| A         | JP 9-176069 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.),<br>08 July, 1997 (08.07.97),<br>(Family: none)                               | 1-4                   |
| A         | JP 9-10598 A (Chiyoda Corp.),<br>14 January, 1997 (14.01.97),<br>(Family: none)   | 1-4                   |

 Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>"&" document member of the same patent family |
|---|--|

|  |  |
|--|--|
| Date of the actual completion of the international search<br>09 May, 2002 (09.05.02) | Date of mailing of the international search report<br>04 June, 2002 (04.06.02) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office                       | Authorized officer   |
| Faxsimile No.  | Telephone No.  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C1' C07C37/20, 39/16

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C1' C07C37/20, 39/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                    | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A               | JP 2000-143565 A(出光石油化学株式会社), 2000.05.23<br>特許請求の範囲, 【0003】(ファミリーなし) | 1-4              |
| A               | JP 9-176069 A(新日鐵化学株式会社), 1997.07.08<br>(ファミリーなし)                    | 1-4              |
| A               | JP 9-10598 A(千代田化工建設株式会社), 1997.01.14<br>(ファミリーなし)                   | 1-4              |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

09.05.02

## 国際調査報告の発送日

04.06.02

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J-P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官（権限のある職員）

松本一彦

4H

9546

電話番号 03-3581-1101 内線 3443